

叶下花中的愈疮木内酯甙结构

毛仁初

李朝汉

(昆明兴中制药厂)

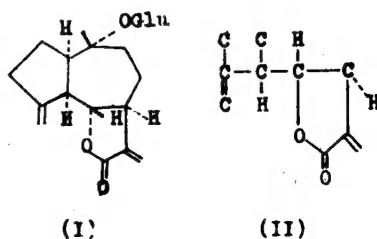
(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

关键词 叶下花; 愈疮木内酯甙

叶下花 (*Ainsliaea pertyoides* Fr. var. *albo-tomentosa* Beauverd) 为菊科多年生草本植物。味苦, 有小毒, 产于我国西南各省, 民间用于治疗风湿性关节痛, 跌打损伤, 过敏性皮炎等^[1]。我们从全草中分离出一个愈疮木内酯甙 (guaianolide glucoside), 经IR、¹H NMR、¹³C NMR、MS和x-晶体衍射分析, 测定结构为 1 α -H-愈疮木-4 (15)-烯-6 α -12-内酯-10 α -O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (1 α -H-guai-4(15)-en-6 α -12-olide-10 α -O- β -D-glucopyranoside) (I)。

(I): mp 178—179°C, 元素分析值 (%), C 59.08; H 7.47, 以C₂₁H₃₀O₈·H₂O计算, C 58.88; H 7.48。CI-MS和EI-MS的最高质量峰为m/e 248 (M-C₆H₁₀O₅)⁺。由¹³C NMR (表1) 得知含有21个碳原子, 除 β -D-葡萄糖吡喃糖基的碳原子外, 其余15个碳原子分别为: 1个-CH₃, 4个>CH₂, 3个(C)₃-CH, 2个连接氧原子的sp³杂化碳原子, 4个烯碳和1个羰基碳。结合不饱和度得出基本骨架是愈疮木内酯 (guaianolide)^[2]。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1735, 1640, 886 cm⁻¹; ¹H NMR δ : 5.93 (1H, d, J = 3.5 Hz), 5.43 (1H, d, J = 3.0 Hz), ¹³C NMR δ : 169.7 (s), 142.4 (s), 118.2 (t), 80.3 (d), 指出存在一个 α -亚甲基- γ - δ -内酯。而且, δ , 4.12 (1H, dd, J = 9, 10 Hz), 其内酯环与七员碳环应为反式结合。 δ 4.97 (1H, br. s), 4.86 (1H, br. s) 和151.1 (s), 108.0 (t), 示为环外亚甲基的吸收, 联系到 δ 2.89 (1H, br. dd, J = 9, 7 Hz) 和151.1 (d), 故可确定部分结构为 (I)。

从¹H信号 δ 1.18 (3H, s) 和¹³C信号80.3 (s), 表明甲基和氧原子同连接在一个sp³杂化碳原子上, 且 δ 4.38 (1H, d, J = 7 Hz), 说明该氧原子与糖基的C_{1'}连接。由糖基的¹³C信号C_{2'}比C_{3'}和C_{5'}高场, 证明为 β -D-葡萄糖吡喃糖。还注意到连接于C₁₀上的含氧基团没



有对 C₆ 位的质子发生屏蔽作用, 提示 C₁₀ 上的氧原子为 α 取向。

上述分析, 并不能确定 C₁ 氢的立体构型, 其甙元可为 1 α -H-10 α -hydroxyl-guai-4 (15)-en-6 α -12-olide, 或 1 β -H-10 α -hydroxyl-guai-4 (15)-en-6 α -12-olide (trifloculoside)^[3, 4]。我们由 x-晶体衍射分析: 单斜晶系, P₂₁, a = 14.177(5) Å, b = 9.054(3) Å, c = 9.121(3) Å, Z = 2, R = 0.0274。确定结构为: 1 α -H-guai-4 (15)-en-6 α -12-Olide-10 α -O- β -D-glucopyranoside (I)。

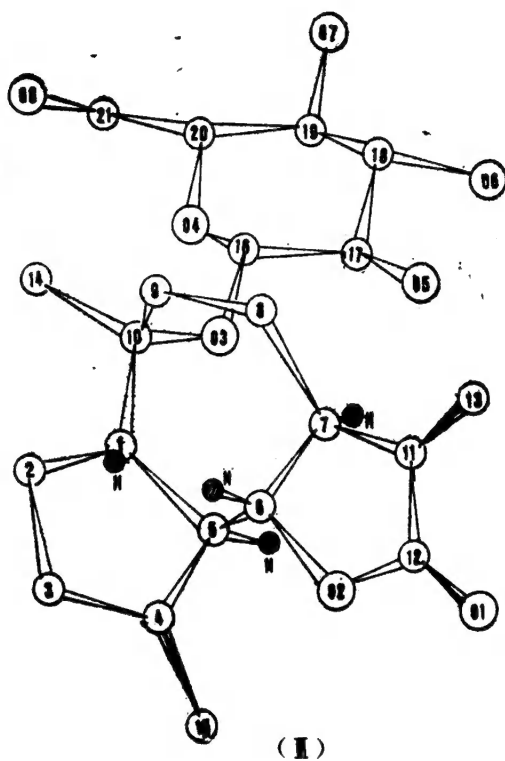


表 1 (I) 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据

Table 1 ¹H NMR and ¹³C NMR data of compound I (δ , ppm)

H	H(glu)	C	C	C(glu)
5 2.89 br. dd 1'	4.38 d	1 51.1 d	13 118.2 t	1' 96.9 d
6 4.12 dd 2'		4 151.1 s	14 27.5 q	2' 73.7 d
13 5.93 d 3'		5 51.9 d	15 108.7 t	3' 76.2 d
13' 5.43 d 4'	3—3.80	6 80.3 d	2 23.4 t	4' 70.1 d
14 1.18 s 5'		7 42.9 d	3 25.4 t	5' 77.0 d
15 4.97 br. s 6'		10 80.3 s	8 29.1 t	6' 61.2 d
15' 4.86 br. s OH	4.79	11 142.3 s	9 30.3 t	
		12 169.7 s		

溶剂 DMSO, TMS 内标。

实 验 部 分

化合物熔点用微量熔点仪测定(未校正)。IR用日本岛津IR-450型测定。 ^1H NMR用WH-90型仪测定。 ^{13}C NMR用FTWH-90型仪在22.63 MHz下测定。MS用Finnigan-4510型仪测定。

叶下花全草用甲醇回流提取,提取物在甲醇-水-石油醚中进行分配脱脂,再于水-甲醇-醋酸乙酯之间分配提取,收集有机层浓缩到一定体积,加石油醚沉去杂质,得粗甙混合物。用甲醇-醋酸乙酯结晶数次,得化合物(I),得率为0.01%,其它成分未进一步分离。

化合物(I)为无色针晶, mp 178—179°C, 元素分析实验值(%): C 59.08, H 7.47, O 33.45, 以 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算C 58.88; H 7.48; O 33.64。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3600, 3350, 3450, 3020, 1735, 1640, 1260, 1162, 1150, 1080, 1055, 1025, 1005, 980, 935, 900, 887, 810 cm^{-1} 。MS (70 eV) m/e 248 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) $^{+7}$ (2), 231 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$) $^{+}$ (28), 230 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) $^{+11}$ (34), 215 ($230-\text{Me}$) $^{+}$ (4), 202 ($230-\text{CO}$) $^{+}$ (4); (20 eV) m/e 248 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) $^{+7}$ (1), 231 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$) $^{+}$ (60), 230 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) $^{+}$ (100), 215 ($230-\text{Me}$) $^{+}$ (1), 202 ($230-\text{CO}$) $^{+}$ (2)。 ^1H NMR和 ^{13}C NMR见表1。 α -晶体衍射结构分析见图(Ⅱ)。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海科技出版社, 1979
- 2 Fischer N H et al. Progress in the chemistry of organic natural products. N Y 1979; 47
- 3 Bohlmann F et al. *Phytochem* 1983; 21: 887
- 4 神 久德. 药学杂志(日). 1982; 102: 911

致谢 昆明植物所植化室物理仪器组测各种光谱, 龚运淮同志测 α -晶体衍射谱。

STRUCTURE OF GUAIANOLIDE GLUCOSIDE FROM AINSLIAEA PERTYOIDES

Mao Renchu

(Pharmaceutical Factory of the Xing Zhong, Kunming)

Li Chaohan

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract The guaianolide glucoside was obtained from the all-herbs of *Ainsliaea pertyoides* Fr. var. *albo-tomentosa* Beauverd. The structure was established by spectroscopic and X-ray analysis as 1 α -H-guai-4(15)-en-6 α -12-olide-10 α -O- β -D-glucopyranoside.

Key words *Ainsliaea pertyoides* var. *albo-tomentosa*; Guaianolide glucoside